

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-210146  
(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl.

B01D 69/08  
B01D 63/02  
D01F 6/04

(21)Application number : 05-006656  
(22)Date of filing : 19.01.1993

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC  
(72)Inventor : TAKATAKE MASAYOSHI  
TOMITA YASUSHI

## (54) HOLLOW FIBER INHOMOGENEOUS MEMBRANE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hollow fiber inhomogeneous membrane having excellent gas transmitting characteristics and gas separation characteristics and high total strength of the membrane by forming the membrane of inhomogeneous film having a dense layer on the outer surface of the membrane and a porous layer in the inside of the membrane.

CONSTITUTION: A crystalline thermoplastic resin such as poly 4-methyl-1-pentenene is melt-extruded as a hollow fiber and drawn to obtain a hollow fiber membrane. The hollow fiber is formed to have a dense layer having preferably  $\leq 3\%$  area porosity on the outer surface and have porous material inside of the membrane. By this method, the dense layer is stably formed only on the outer surface of the hollow fiber membrane, which gives high bonding strength of the membrane. The obt'd. membrane has the optimum thickness and density of dense layer as a gas-liquid contact membrane and has high oxygen-nitrogen separation ability as a gas-gas separation membrane.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

## 書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)  
 (11)【公開番号】特開平6-210146  
 (43)【公開日】平成6年(1994)8月2日  
 (54)【発明の名称】中空糸不均質膜及びその製法  
 (51)【国際特許分類第5版】

B01D 69/08 9153-4D  
 63/02 6953-4D  
 D01F 6/04 C 7199-3B

【審査請求】未請求

【請求項の数】7

【出願形態】OL

【全頁数】8

(21)【出願番号】特願平5-6656

(22)【出願日】平成5年(1993)1月19日

(71)【出願人】

【識別番号】000002886

【氏名又は名称】大日本インキ化学工業株式会社

【住所又は居所】東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)【発明者】

【氏名】高武 正義

【住所又は居所】千葉県佐倉市六崎1550-2

(72)【発明者】

【氏名】富田 康司

【住所又は居所】千葉県千葉市稲毛区小中台町567稲毛スカイタウン1-305

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】高橋 勝利

## 要約

(57)【要約】

【構成】ポリ-4-メチル-1-ペンテンを主成分とする結晶性熱可塑性樹脂を中空糸状に溶融押出した後、延伸することにより得られる中空糸膜において、中空糸膜が外表面にのみ面積開孔率が3%以下で結晶化度が55%以上の緻密層を有し、且つ膜内部に多孔質層を有することを特徴とする中空糸不均質膜及び結晶性熱可塑性樹脂を引張り張力0.8g~6.0gの条件で溶融押出した後、延伸することにより上記中空糸不均質膜を得る。

【効果】本発明の中空糸不均質膜は、気体透過特性及び気体分離特性に優れ、膜の外表面に緻密層を安定して形成しているため、膜の総合強度が高いため、気体-液体接触膜、気体-気体分離膜として人工肺用隔膜、超純水の脱酸素や、ボイラーの環水の脱酸素等の溶存気体脱気用隔膜に有用である。

## 請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶性熱可塑性樹脂を中空糸状に溶融押出した後、延伸することにより得られる中空糸膜において、中空糸膜が外表面にのみ緻密層を有し、且つ膜内部に多孔質層を有することを特徴とする中空糸不均質膜。

【請求項2】結晶性熱可塑性樹脂が、ポリ-4-メチル-1-ペンテンを主成分とすることを特徴とする請求項1記載の中空糸不均質膜。

【請求項3】緻密層の面積開孔率が3%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の中空糸

不均質膜。

不均質膜。

【請求項4】緻密層の結晶性  
記載の中空系不均質膜。

記載の中空糸不均質膜。

【請求項5】結晶性熱可塑性樹脂と、  
ニトを特徴とする中空糸不均質膜の製法。

【請求項6】溶融押出した後、吐出口直下で風速0.1～0.9m/秒の風をあて冷却固化させること

【請求項6】溶融押出した後、吐出位置で風速3m/s以下で乾燥すること、および溶融押出製膜することを特徴とする請求項5記載の製法。

により溶融押出製膜することを特徴とする請求項5記載の製法。

請求項5又は6記載の製法。

### 詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【0001】本発明は溶融成形法により製造される結晶性熱可塑性樹脂、好ましくはポ  
リ－４メチレン－１－ペンテンを主成分とする結晶性熱可塑性樹脂からなる中空糸膜の外表面にの  
み、高結晶性の緻密な薄膜層を有し、且つ膜内部に表面の緻密層を支持する多数の細孔からな  
る多孔質層を持つ中空糸不均質膜及びその製造法に関するものである。

る多孔質層を持つ中空系不均質膜及びその製造法に関するものである。  
【0002】本発明の中空系不均質膜は気体—気体系の分離膜(気体分離膜)として、酸素富化空

【0002】本発明の中空糸均質膜は気体／窒素ガスの分離、メタン／炭酸ガスの分離、水素／一  
 気製造、窒素富化空気製造、炭酸ガス／窒素の分離、メタン／炭酸ガスの分離、水素／一

酸化炭素の分離、排ガスからの窒素酸化物や硫黄酸化物の分離除去などに利用され、また気体

被た液体系と分離膜（気液接触用膜）として、人工肺用膜、人工腎臓透析膜、等に小孔を有する膜を用いて、水質汚染物質の除去に効果的である。また、有機溶剤・油類等の揮発性成分は、蒸留・凝縮装置により回収し、再度体系へ循環させる。また、炭酸ガスや酸素ガスの供給も必要となる。排水処理後の水質は、一次係数の分離膜（気液接触用膜）として、人工肺用膜、人工腎臓透析膜、等に小孔を有する膜を用いて、水質汚染物質の除去に効果的である。また、有機溶剤・油類等の揮発性成分は、蒸留・凝縮装置により回収し、再度体系へ循環させる。また、炭酸ガスや酸素ガスの供給も必要となる。

排水処理後の水質は、一次係数の分離膜（気液接触用膜）として、人工肺用膜、人工腎臓透析膜、等に小孔を有する膜を用いて、水質汚染物質の除去に効果的である。また、有機溶剤・油類等の揮発性成分は、蒸留・凝縮装置により回収し、再度体系へ循環させる。また、炭酸ガスや酸素ガスの供給も必要となる。

排水処理後の水質は、一次係数の分離膜（気液接触用膜）として、人工肺用膜、人工腎臓透析膜、等に小孔を有する膜を用いて、水質汚染物質の除去に効果的である。また、有機溶剤・油類等の揮発性成分は、蒸留・凝縮装置により回収し、再度体系へ循環させる。また、炭酸ガスや酸素ガスの供給も必要となる。

【0003】 気体は透過するものの液体は透過しない特性を持った気液接

【従来の技術】従来気体分離膜や、気体は透過するものの液体は透過しない特性を持った気液接触膜として使用される不均質膜は、高分子重合体の溶液を非溶剤中へ押しだして製造する湿式触膜とされている。不均質膜は、高圧力下で溶剤を抽出する方法で製造されていた。

法や、多孔質膜の表面に他の重合体をコーティングする等の方法で製造されていた。

【0004】近年これらとは別の新しい製膜法として、従来のポリエチレンやポリプロピレンといった高

〔0004〕近年、多孔質膜として、膜壁を貫く多数の連通孔を持つMF膜やUF膜などで、結晶性熱可塑性高分子重合体を使用し、膜壁を貫く多数の連通孔を持つMF膜やUF膜などで用いられるいわゆる微多孔均質膜の製造法として、公知の不均質紡糸と基本的には同じ原理で、従来の多孔質膜とはその構造をまったく異にする不均質構造を持つ膜を製造する事が提案された。

【0005】即ち特公平2-38250号公報には、熱可塑性結晶性重合体を熔融温度 $T_m \sim T_m + 20$ ℃で溶融し、その溶液を100℃程度の模風で冷却しつつドラフト $50 \leq Df \leq 1500$ で乾燥させた。

【0005】即ち特公平2-38250号公報に示される如く、 $0^{\circ}\text{C}$ で吐出口下 $1\sim 30\text{cm}$ の範囲を $1\text{m}/\text{sec}$ 程度の横風で冷却しつつドラフト $50\leq \text{Dr}\leq 1500$ で乾燥処理し、必要に応じて $T_g\sim T_m-10^{\circ}\text{C}$ で熱処理し、 $T_g-50^{\circ}\text{C}\sim T_m-10^{\circ}\text{C}$ なる温

で溶融押し出し製膜し、必要に応じて $T_g \sim T_m - 10^\circ\text{C}$ で熱処理し、 $T_g - 50^\circ\text{C} \sim T_m - 10^\circ\text{C}$ なる温度で延伸し、 $T_g$ はガラス転移温度を表す)で延伸倍率1.1~5.0に延伸し、ついで延伸温度 $\sim T_m$ の非

度(ただし、T<sub>g</sub>はガラス転移温度を表す)で延伸倍率1.1~5.0に延伸し、次いで延伸温度の温度で熱固定することにより、直径0.003μm以上の細孔が存在しない厚さ0.01~1μmの非

の温度で熱固定することにより、直径0.003 $\mu\text{m}$ 以上の細孔が存在し、多孔質層と直径0.01~50 $\mu\text{m}$ の細孔からなる多孔質層を有する気体分離、気体透過、力学特性

多孔質層と直径0.01~50 $\mu\text{m}$ の細孔からなる多孔質層とが、この膜構造に優れた不均質膜を能率よく生産できることが示されている。

【0006】 本発明は、例えば、膜素材として高結晶性熱可塑性高分子重合体を使用し、

【0006】  
【発明が解決しようとする課題】しかし、膜素材として高結晶性熱可塑性高分子重合体を使用し、  
蒸気相の溶融法の中空糸タイプ不均質膜を、実際の産業分野に応用しようとするとき必ずしも満

前記公知の溶融法の中空糸タイプ不均質膜を、実際の産業分野に応用しようとするに際しては、  
目的の如くではない。

【0007】即ち従来の溶融法の高結晶性熱可塑性高分子重合体の不均質膜は、緻密層の位置が、膜厚の中央にできたり、一部ではその膜断面中

【0007】即ち従来の溶融法の高結晶性熱可塑性高分子系樹脂は、膜断面中に安定に固定されておらず、一部では緻密層が中空系の内側にできたり、一部ではその膜断面中に中空系が形成されたり、また一部では中空系中に多種の不均質構造を有する。

安定に固定されており、一部では緻密層から中空系内に多種の不均質構造を有にできたり、また一部では中空系内一外両面にできたり、同じ中空系中に多種の不均質構造を有にできたり、また一部では中空系内の緻密層が厚く安定しておらず、極端な場合、腹壁を完全に貫く

にできたり、また一部は平玉状の塊を形成していた。さらにはその緻密層の緻密度や厚さも安定しておらず、極端な場合、腹壁を完全に貫いていた。さらにその緻密層の構造も骨小梁と同じ均質構造を取っていたり、またこれとは逆に、

大きな孔が多数存在するいわゆる微多孔膜と同じ均質構造を取っていたり、またこれとは逆に、大きな孔の存在しない均質構造を有する箇所が認められ、特性むらのある大きい不均質膜であった。

全く多孔層の存在しない均質構造を有する箇所が認められ、特許むらの大さく平均直径が

2001/10/1

file:///C:/My%20Documents/JPOYJP-A-H06-210146.html 2001/10/1

file:///C:/My%20Documents/JPO/JF-A-1100-210146.html

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

た。これらの欠点は、膜を工業的に応用しようとした場合、きわめて不都合であった。

【0008】例えば、かかる中空系不均質膜を空気分離膜として応用する場合、膜を数km〜数10km使用しモジュール化する事になるが、従来の中空系不均質膜は分離係数のばらつき(緻密層緻密度の変動)が大きく、一部に存在する酸素/窒素の分離係数 $\alpha$ が低い箇所により、膜モジュール全体の性能が極度に低下する場合があるのである。

【0009】また、従来の中空系不均質膜を、例えば気(酸素)一液(血液)接触膜として、血液を中空系の外側に流す外部還流方式でいわゆる次世代型の人工肺用膜に適用しようとした場合、気体系の低下が無く、また血液成分の漏れがないという点で必ずしも満足のものではなかった。交換能(血液中の二酸化炭素を除去し、酸素を富化する)を大幅に高め、かつ長期間の使用にも性能の低下が無く、また血液成分の漏れがないという点で必ずしも満足のものではなかった。即ち従来の中空系不均質膜は、中空系1本の中においてすらその緻密層が膜外表面に安定して存在しておらず、膜外表面が多孔質となっている場合が頻度多く認められ、長期使用中に次第にその多孔質部に血液中の水分が凝結し、従来のポリプロピレン(PP)の微多孔膜と同様に大幅な気体交換性能の低下を引き起こしてしまう現象、いわゆるウェットラング現象が発生した。さらに、最悪の場合、血液血しう成分の漏れも発生してしまう場合があった。

【0010】本発明は中空系膜の外表面にのみ緻密層を安定して形成しており、膜の総合強度が高く、かつ気体一液体接触膜として産業上の各用途に最適な緻密層の厚さ、緻密度を有し、さらに気体一気体分離膜として、特に空気分離膜として高い酸素/窒素の分離能力を有する優れた中空系不均質膜及び、かかる不均質膜を特性の変動が無く工業化レベルで安定して生産し得る方法を提供することを目的とする。

【0011】【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題について鋭意研究した結果、本発明を完成させるに至ったものである。

【0012】即ち本発明は、結晶性熱可塑性樹脂、好ましくはポリ4-メチル-1-ペンテンを主成分とする結晶性熱可塑性樹脂(以下PMP系重合体という)を中空系状に溶融押出した後、延伸することにより得られる中空系膜において、中空系膜が外表面にのみ、好ましくは面積開孔率が3%以下の緻密層を有し、且つ膜内部に多孔質層を有することを特徴とする中空系不均質膜及び引き取り張力0.8g〜6.0gの条件で溶融押出した後、延伸することと特徴とする中空系不均質膜の製法に関する。

【0013】本発明を以下さらに詳細に説明する。本発明で云う結晶性熱可塑性樹脂としては、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリオキシメチレン等が挙げられるが、この内ポリ4-メチル-1-ペンテンが好ましい。

【0014】また本発明のPMP系重合体とは4-メチル-1-ペンテンの単独重合体もしくは4-メチル-1-ペンテンを85%以上含む共重合体または混合物であり、共重合されるモノマーとしては他の $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-オクタデセン、1-テトラデセン等の炭素数2ないし20の $\alpha$ -オレフィン、その他ビニル系モノマー、ビニリデン系モノマー、アクリル系モノマー、含ハロゲン系モノマー、含シリコン系モノマー等を挙げることができる。

【0015】また混合物としては、例えば有機ポリマー、オリゴマー、可塑剤、無機フィラー等を挙げることができる。本発明の不均質膜は、中空系膜断面が膜の厚み方向に同一素材からなる実質的に互いに連通した多孔質部分と緻密層部分からなる膜であって、且つ緻密層が中空系外表面にのみ安定的に存在しているものをいう。かかる不均質構造は中空系膜の外表面、内表面、膜壁の糸方向の断面の高分解能走査電子顕微鏡観察像により容易に確認できる。また、本発明の不均質膜の多孔質部が実質的に互いに連通している事は、膜をエタノールに含浸したときの重量増加により容易に確認できる。

【0016】本発明の不均質膜は緻密層が高結晶性であり、その結晶化度が好ましくは55%以上さらに好ましくは60%以上のものである。緻密層が高結晶性であることは、マイクロームにより慎重に不均質膜の表層部の緻密層のみをそぎとり、その薄膜の電子線回折による高結晶性の回折図形により確認できる。また、緻密層の結晶化度はマイクロームでそぎとった表層部の緻密層の融解熱を測定する事により■式により容易に知ることができる。

【0017】

$$Wc = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f + \Delta H_c} \quad \text{①}$$

但し  $W_c$ : PMP系樹脂からなる不均質膜の結晶化度  $\Delta H_f$ : PMP系樹脂からなる不均質膜の融解熱 ( $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$\Delta H_{fcr}$ : PMP系樹脂 100% 結晶物の融解熱 ( $14.8 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ )

膜を各種産業分野に応用する場合、その力学強度、耐薬品性、耐熱性が優れていることが望ましい。これらの特性は結晶化度の増加と共に向上するものであり、かかる結晶化度は高いほど好ましい。特に物質分離活性層となる緻密層は結晶化度が高い程好ましい。

【0018】膜を透過する非凝集性気体の透過機構はその孔径の大きさにより次に述べる3種が存在する(例えば、中川勤: 高压ガス, 18(9), 471, (1981))。(1) 膜に極限的に小さい孔しか存在しない場合(ここで言う極限的に小さい孔とは膜を構成する高分子鎖間に、ある確率で発生する自由体積と考えてよい。通説ではこの孔径は  $0.001 \mu\text{m}$  以下であると言われている)、この場合気体の膜透過機構は[溶解・拡散流れ]となる。気体の透過係数  $P[\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^2 / \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$  は重合体に固有の値となり、膜の実用上重要となる透過速度  $Q = P / L [\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$  は膜厚  $L$  が薄いほど大きくなる。また膜を透過する気体の速度の比、たとえば  $P_{O_2} / P_{N_2} = Q_{O_2} / Q_{N_2}$  ( $P_{O_2}$ : 酸素透過係数、 $Q_{O_2}$ : 酸素透過速度、 $Q_{N_2}$ : 窒素透過速度をそれぞれ示す) は膜厚によらず重合体に特有の値を持つ。

(2) 膜に大きくても気体の平均自由行程程度の孔しか存在しない場合(気体が酸素、窒素の場合  $273\text{K}$ ,  $1\text{atm}$  で  $0.06 \mu\text{m}$  程度である) 気体の膜透過機構の律速はクヌーセン流れとなる。

【0019】この場合、気体の透過は気体の分子量の平方根に逆比例する。しかし数種の混合気体であってもそれぞれの分子が他の分子とは無関係に孔を通過する。従って例えば酸素と窒素の混合気体を同時に膜を透過させた分離係数  $\alpha$  は誤差の範囲内で必ず  $(M_{N_2} / M_{O_2} = 28 / 32)^{0.5} = 0.935$  となる。ただし  $M_{N_2}$  及び  $M_{O_2}$  はそれぞれ窒素の分子量と酸素の分子量を示す。

(3) 膜に連通した孔径の半径が気体の平均自由行程の約5倍以上になると、気体の透過機構の律速はポアズイユ流れとなる。この場合気体の透過量は気体の粘性に逆比例する。このような条件のもとでは、混合気体を同時に膜を透過させた場合、もはや混合気体は分離されない。しかし各々純気体を別に透過させた場合、その透過量は気体の粘度の比に逆比例する。例えば気体としておのおの酸素と窒素の純ガスを使用した場合、 $25^\circ\text{C}$  でのその透過量の比は誤差の範囲内で  $0.866$  となる。

【0020】膜の気体透過機構は、厳密に言えば上記3種類の機構の混合である。本発明の不均質膜は、気体の透過機構が粘性流れ律速となるような膜壁を貫く大きな連通孔はまったく存在せず、好ましくは酸素や窒素に代表される非凝集気体の標準状態で、クヌーセン流れ律速となる孔径以下の連通孔しか存在せず、最も好ましくは気体の膜透過機構が溶解・拡散律速となり、もはや物理的な連通孔が存在しないものである。

【0021】中空糸膜に膜壁を貫く連通孔の孔径は各純気体の膜を透過する速度の比から判断できる。たとえば、純気体として酸素と窒素とを採用した場合、中空糸膜に膜壁を連通する粘性流れを引き起こす大きな連通孔が多く存在すると、膜を透過する酸素透過速度と窒素透過速度の比は誤差の範囲内で  $0.935$  以下となる。

【0022】たとえば近年家庭用浄水器に盛んに使用されているポリエチレンやポリプロピレン等の多孔質中空糸膜の場合、膜の種類に関係なく酸素と窒素の透過速度の比(分離係数)は  $0.935$  以下を示す。

【0023】本発明の不均質膜は酸素と窒素の分離係数が  $0.935$  以上、好ましくは  $1.0$  以上であり、さらに好ましくは  $4.0$  以上である。本発明の不均質膜の連通孔の開孔率は、好ましくは  $3\%$  以下、より好ましくは  $0\%$  である。開孔率が  $3\%$  以上になると応用可能な実用分野が限られ甚だ好ましくない。例えば開孔率が  $3\%$  以上である不均質膜を空気分離膜として応用した場合、その孔径がいかに小さくとも高い酸素と窒素の分離係数は望めない。また人工肺用隔膜として応用した場合、ガス交換能の経時低下が大きくなり長時間の使用が困難となる。

【0024】膜の開孔率を知ることば甚だ難しいが、次の方法で求めることができる。1974年、ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス (JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE VOL.18, PP.805-819) 第18号、805ページ記載のヤスダ (YASUDA) 他による「ポアサイズ オブ ミクロポーラス ポリマー メンブレンズ」(PORE SIZE OF MICROPOROUS POLYMER MEMBRANES) の方法により膜壁を貫く連通孔の平均孔径を求め、次にこの不均質膜を液体として透過するエタノールの透過量を測定し、次の式で求めることができる。

[0025]

$$\varepsilon_r = \frac{V_{Et-OH} \cdot 8 \cdot L \cdot \eta}{\Delta P \cdot r^2} \times 100$$

但し  $V_{Et-OH}$ : 膜のエタノール透過量 [ $\text{cm}^3/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ ]  $L$ : 膜厚 [ $\text{cm}$ ]  $\eta$ : エタノールの粘度  $1.78 \times 10^{-8}$  [ $\text{kgf} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ ]  $\Delta P$ : 膜壁内-外の圧力差 (エタノール透過の駆動力) [ $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ]  $r$ : 連通孔の平均孔径 (半径) [ $\text{cm}$ ]  $\varepsilon_g$ : 膜の面積開孔率ももちろん開孔率が0%の膜は液体としてエタノールを全く透過しない。

[0026] 本発明の不均質膜の緻密層の膜厚は特に制限はないが、気体分離膜や気液接触隔膜に使用する場合においても、物質の透過速度を大きくするため薄いほど好ましい。

[0027] 不均質膜の緻密層の平均厚さを正確に且つ直接的に測定することは極めて困難であるが、膜を透過する酸素と窒素の透過速度の測定値から式(2)で近似できる。式は、膜にごく少数で、かつ最も精度が高く敏感である気体の透過試験でのみ検知できる微小なピンホール(ここで言う微小なピンホールとはその大きさが高々、膜を透過する気体の平均自由行程以下までの非常に小さなものを言う)がある場合にも適用できる。酸素と窒素の透過速度の割合から微小なピンホール透過による部分を除去し、完全非多孔層の酸素透過速度から緻密層の厚みを算出したものである。

[0028]

$$L = \frac{P_{O_2}}{Q_{O_2}} \times \frac{\alpha (\alpha_1 - \alpha_2)}{\alpha_1 (\alpha - \alpha_2)} \times 10^{-4}$$

但し  $L$ : 緻密層厚み [ $\mu\text{m}$ ]

$P_{O_2}$ : 膜素材の酸素透過係数 [ $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ]

$Q_{O_2}$ : 膜の酸素透過速度 [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ]

$\alpha$ : 膜の酸素/窒素の分離係数 [-]

$\alpha_1$ : 膜素材の酸素/窒素の分離係数  $\alpha_2 = 0.935$ : クヌーセン流れの酸素/窒素分離係数。

[0029] PMP系重合体の場合には、延伸操作を行う前の均質な構造を有する紡出糸の酸素/窒素の分離係数  $\alpha_1 = 3.8$  と、酸素透過係数  $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-9}$  [ $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ] を用いる。

[0030] 本発明の不均質膜は各産業の応用分野においてその要求性能に最適な特性(緻密層の緻密度及び厚さ)を有するものを提供できる。例えば気液接触用隔膜として、水中の溶存気体の脱気用隔膜や水中への気体の給気膜として使用する場合、不均質膜の気体透過能のみが重要であり、緻密層の緻密度よりむしろ、その膜厚をいかに薄くし、気体透過能を高めるかが重要となる。もちろんその緻密度は液体の漏れを完全に阻止するものでなければならない。ポリ-4-メチル-1-ペンテンは本来疎水性の高い素材であり、大きくてもクヌーセン流れが律速となるぐらいのごく微小なピンホールを許す程度であれば液体の漏れは全く発生しない。本発明はかかる用途に最適な緻密層緻密性を保持させたまま、膜厚約2 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.1 $\mu\text{m}$ 程度の超薄膜化を達成した不均質膜を提供し得る。

[0031] 一方、本発明の不均質膜を、空気分離膜として応用する場合、緻密層を薄膜化させ気体の透過速度を高めるのと併せて、酸素/窒素の分離能力が膜を実用化する上で重要となる。すなわち不均質膜の分離活性層である緻密層の緻密度を限界まで高めることが重要となる。本発明によりかかる用途に最適な、気体の膜透過機構が前記、溶解・拡散律速となる高い緻密層の密度を保持させたまま、緻密層の厚さを2 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.5 $\mu\text{m}$ 程度まで薄膜化した不均質膜を提供し得る。

[0032] 中空糸膜壁を貫通する微孔の発生を抑え、且つ中空糸膜の外表層部のみの緻密薄膜化を進行させた不均質膜を工業的に安定して生産することは容易なことではない。

[0033] 本発明者等は溶融法にてPMP系重合体からなる中空糸膜の外表面に安定的に緻密層を有する不均質膜を製造する方法を鋭意検討の結果、驚くべきことに、紡出糸の引き取り張力を

制御することによりはじめて工業的に生産可能なことを発見した。

【0034】ここで、紡出糸の引き取り張力とは、紡糸ノズル面垂直下5mで中空糸1本にかかる張力(グラムス)をいう。紡出糸の引き取り張力は0.8g～6.0gの範囲が好ましく、さらに好ましくは、2.0g～3.5gである。

【0035】引き取り張力を小さくするにつれ、中空糸膜の外表面に明確に緻密層が形成されてくるが、緻密層が厚くなる傾向にある。張力が0.8g以下になるともはや実用可能な薄い緻密層は形成できなくなるばかりでなく、不均質膜の多孔層の空孔率も極度に低くなる。その結果分離分離すべき気体の透過抵抗が増加することになり、気体分離膜として実用上極めて好ましくない。

【0036】一方、張力を大きくするにつれ、緻密層は薄くなるもののその緻密層に通過孔が多く発生し、またその孔径も大きくなり緻密度が低下してゆく。また緻密層の形成場所も変動する傾向に生じ、またその孔径も大きくなり緻密度が低下してゆく。また緻密層の形成場所も変動する傾向にある。さらに張力が6.0gを越えると緻密層を貫く通過孔が多数発生するばかりでなく、紡出糸の延伸性が極度に低下し、延伸工程で糸切れが多発し、もはや工業的に生産することが困難となる。

【0037】産業上の利用分野により、最適な不均質膜特性は自ずと異なる。例えば空気からの酸素と窒素の分離用隔膜に代表される気体-気体の分離用には緻密層に全く通過孔の無い不均質膜が最も適しており、この不均質膜を製造する場合には本発明の範囲内で引き取り張力を低めに調整すればよい。また水素の液体からの脱気体用隔膜及び人工肺用に代表される液体への給気用隔膜においては、緻密層の緻密度は液体が漏れない程度で十分であり、むしろ緻密層の厚さを可能な限り薄くし気体の透過抵抗を小さくすることが重要となる。この場合には本発明の範囲内で紡出糸の引き取り張力を高めに調整すればよい。

【0038】紡出糸の引き取り張力は、紡糸温度、樹脂押し出し速度、引き取り速度等のバランスをとることにより容易に調整することができる。例えば引き取り張力を大きめに調節することには、紡糸温度を低くする、樹脂の押し出し速度を速くする、もしくは引き取り速度を速くすることにより容易に調節することができる。

【0039】さらに驚くべきことであるが、我々は溶融押し出しされた中空ストランドの冷却条件が、目的とする不均質膜特性を変動することなく安定させ、かつ糸切れなく工業的に安定して製造するための最も重要な要因の一つであることを発見した。即ち冷却風速を厳密に制御し、中空糸製造用ノズルより押し出された極めて弾性率の低い溶融状態のストランドの振動を極力抑え、溶融樹脂の冷却ポイントを固定することが工業的に特性の安定した中空糸膜を製造するのに極めて重要である。

【0040】本発明の中空糸不均質膜の製造に最適な冷却風速は中空糸のディメンジョン(内径、外径、肉厚)や紡糸速度によって多少異なることは言うまでもないが、ノズル直下で0.1m/sec～0.9m/secの風をあてることが好ましい。0.1m/sec以下および1.0m/sec以上の風になると、その後の延伸操作において中空糸方向に延伸むら(この糸むらは延伸時に透明な箇所と不透明な箇所が発生することにより容易に判別できる。均一なものは多孔質層の乱反射の為に白く透明な糸になる)が発生する。極端な場合は場所により糸径が大幅に変動し、糸むらのみにとどまらず延伸時に糸切れが多発する。

【0041】中空糸の外表面に均一に冷却風をあてる方法に制限は無いが、ノズルから押し出されかけた溶融状態の中空ストランドの冷却の均一性、冷却効果、振動抑制の為に十分に熱処理する方向と向流であることが好ましい。中空糸の外表面への冷却風の当て方に差異がある場合、例えば横風により中空糸の片側のみから風をあてた場合、中空糸円周方向に特性むらが存在する極めて好ましくない不均質膜となる。

【0042】冷却風の温度は室内雰囲気温度程度であれば良く、特別な温度調節等は必要ない。本発明の不均質膜を例えば空気分離膜として応用する場合、酸素透過速度及び酸素/窒素の分離係数 $\alpha$ を高めることが最も重要となる。

【0043】本発明者らは、この点について鋭意検討の結果、酸素の透過速度を実質的に低下させずに、酸素/窒素の分離係数 $\alpha$ を向上するには冷却固化した不均質膜をさらに十分に熱処理することが好ましいことを発見した。即ち温度80℃～210℃で熱処理することである。加熱雰囲気には特に制限は無く、例えば、加熱空気中や、熱水中、シリコンオイル等の適当な熱媒中で熱処理することは何等制限する所は無い。また処理は、中空糸不均質膜の自由長、定長、延伸状態のいずれでも良いが、膜の気体透過速度の低下を抑えかつ $\alpha$ を向上させる為には定長下での熱処理が好ましい。最も好ましくは、処理温度140℃～170℃で、かつ中空糸不均質膜の収縮力に拮抗した張力を加えながら定長状態で15分～90分間熱処理を行うことである。

【0044】

【実施例】

実施例1融点( $T_m$ )231°Cのポリ4-メチル-1-ペンテン系ポリマー(商品名:TPX、三井石油化学製)を直径7mm、スリット幅1.5mm、中空系内部にガス強制供給可能な構造を持つ2重円管ノズルを用い、紡糸温度286°Cで、ノズル直下に風速0.42m/秒で中空系巻き取り方向と向流に冷却風を流し、溶融樹脂吐出速度93g/hrに設定し、引き取り速度を77m/minに調整して、引き取り張力を1.6gに調整した。中空系内圧入室の流量を制御し、外径190 $\mu$ m、内径120 $\mu$ mの紡出糸を得た。この際ノズル下約15cmにおいて実質的な冷却固化は終了していた。この紡出糸を連続で、ローラ間で延伸倍率2倍の延伸を行いさらに210°Cの雰囲気中で0.8倍にの紡出糸を連続で、ローラ間で延伸倍率2倍の延伸を行い中空系不均質膜の製造を行った。約120時間の連続生産を弛緩しながら約1秒間熱固定を行い中空系不均質膜の製造を行った。約120時間の連続生産を行い約900kmの中空系不均質膜を製造した。連続生産中空系切れは一度も発生しなかった。電子顕微鏡(以下SEMという)写真により中空系の外表面に全くピンホールが存在しない緻密層を有し、膜壁内部には孔直径0.01 $\mu$ m~0.5 $\mu$ mの細孔が多数存在する不均質構造を有する事が確認できた。

【0045】図1に得られた不均質中空系膜の内表面のSEM写真を、図2に中空系の外表面付近の中空系方向の縦断面のSEM写真を、図3に中空系膜の外表面のSEM写真を示す。

【0046】得られた不均質膜はエタノールを液体として全く透過せず、したがって膜の緻密層に連通孔が全く存在しない事が確認できた。またエタノール含浸後の重量増加量により多孔層はほとんど互いに連通している事が確認出来た。

【0047】得られた不均質中空系膜の外表面をマイクロームにより約0.08 $\mu$ mの厚さで緻密層をそぎとった。DSCIによる結晶化度の測定により、得られた不均質膜の結晶化度は64%であった。

【0048】得られた不均質膜からランダムに、ワンサンプルあたり中空系長さ5mで、サンプル数210個サンプリングを行ったところ、中空系外径の平均値は190 $\mu$ mでその変動係数は1.2%であり、肉厚の平均値は35 $\mu$ mでその変動係数は3.7%であった。酸素透過速度と窒素透過速度の比(分離係数: $\alpha$ )の平均値は3.8であり、その変動係数は0.8%であった。酸素透過速度の平均値は $3.1 \times 10^{-5}$ [cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>.sec.cmHg]であり、その変動係数は6%であった。緻密層の厚さの平均値は0.6 $\mu$ mであり変動係数は4%であった。

【0049】実施例2実施例1と同じポリ4-メチル-1-ペンテン系ポリマーを直径5.0mm、スリット幅が1.0mm、中空系内部にガス強制供給可能な構造を持つ2重円管ノズルを用い、紡糸温度278°Cで、ノズル直下に風速0.25m/秒で中空系巻き取り方向と向流に冷却風を流し、溶融樹脂吐出速度93g/hrに設定し、引き取り速度を59m/minに調整して、引き取り張力を3.8gに調整した。中空系内圧入室の流量を制御し、外径=290 $\mu$ m、内径=210 $\mu$ mの紡出糸を得た。この際ノズル下約10cmにおいて実質的な冷却固化は終了していた。この紡出糸に実施例1と同じ延伸条件、熱固定条件を施し中空系不均質膜を得た。約150時間の連続生産を行い約500kmの中空系不均質膜を製造した。連続生産中空系切れ及び糸むらの発生は無かった。緻密層の結晶化度は66%であった。中空系の開孔率は面積比率で0.7%であり、連通孔の平均値(直径)は0.007 $\mu$ mであった。またエタノールを使用したバブルポイント法による最大孔径の測定により、孔直径0.05 $\mu$ m以上の連通孔は存在しない事が確認された。一方中空系内部及び断面には孔直径0.01~0.8 $\mu$ mの多数の微細孔の存在が認められた。この不均質膜は実施例1と同じサンプリングを行い特性の測定を行った。酸素透過速度の平均値は $6.7 \times 10^{-4}$ [cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>.sec.cmHg]、変動係数は6.3%、酸素/窒素分離係数 $\alpha$ =1.07、変動係数は4.1%、緻密層厚さの平均値=0.17 $\mu$ m、変動係数は9.5%であった。

【0050】比較例1特公2-38250号公報に開示された実施例1に従い、MIが26のポリ4-メチルペンテン-1を直径5mm、スリット幅1mmのブリッジタイプのノズルを用いて紡糸温度290°C、引き取り速度580m/分、ドラフト420で紡糸を行い、この時、ノズル口下3~8cmの範囲を温度25°C、風速1m/秒の横風で冷却をおこなった。この時の紡出糸引き取り張力は8.3gであった。得られた紡出糸は外径平均値58 $\mu$ m、肉厚平均値11 $\mu$ mであったが糸径のばらつきが大きく外径の変動係数が18%であり、肉厚の変動係数が22%にも及ぶものであった。得られた紡出糸を190°C、定長条件でそれぞれ1秒、5秒、30秒の熱処理を行った後、それぞれ室温下でローラ間5cm、延伸速度50%/秒で40%延伸し、さらに定長で190°Cで3分間熱固定を行った。この際、延伸速度を固定し、ライン速度をいかに変更しても、熱処理時間如何にかかわらず糸切れが多発し、すべて1時間以上の連続延伸は不可能であった。またかろうじて延伸された糸も、わずか数mの間においてすら糸むらが存在し、糸に透明な部分と白く不透明な部分が混在していた。延伸できた糸の白く不透明な部分からサンプリングしてSEMによる膜観察を行ったところ、一



部では中空系膜の内外両面に多数の微孔が形成されていた。図4は得られた中空系の内表面のSEM写真であり、図5は外表面のSEM写真である。内表面、外表面ともに、多孔質部分と非多孔質部分の混在が認められ、同一膜中に異なった構造を持つ部分が混在している事が認められた。この膜の酸素透過速度は熱処理時間にかかわらず、中空系の一部(数十センチ)においては  $3 \times 10^{-5} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ 、酸素/窒素分離係数  $\alpha = 3.6$ 、緻密層の厚さが  $0.7 \mu\text{m}$  を示す場所の存在が認められるものの、一部では酸素透過速度が  $14 \times 10^{-5}$ 、 $\alpha = 1.15$ 、緻密層膜厚  $= 0.6 \mu\text{m}$  を示す部分も存在した。実施例1と同様のサンプリングを行って特性の変動を測定したところ熱処理時間によらず全て、酸素の透過速度の変動係数は55%以上、酸素/窒素分離係数  $\alpha$  の変動係数62%以上、緻密層厚さの変動係数64%以上であり非常に大きなものであった。得られた中空系膜の結晶化度は小さい箇所では51%、大きい箇所では59%であった。

【0051】比較例2紡糸温度を  $290^\circ\text{C}$ 、樹脂の吐出温度を  $57\text{g/hr}$  に調整し、引き取り張力を  $0.6\text{g}$  に調整した以外は実施例1と同様の方法で得られた不均質膜の酸素透過速度は  $0.5 \times 10^{-5} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$  であり、 $\alpha$  は3.7であり、緻密層結晶化度は61%であった。また緻密層の面積開孔率は実質的に0%であった。実施例3実施例1と同じ方法で得られた不均質膜を、さらに定長下で、周囲温度  $160^\circ\text{C}$  の空気雰囲気中で50分間の熱処理を行った。得られた不均質膜の酸素透過速度は  $2.5 \times 10^{-5} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ 、緻密層結晶化度は78%、酸素/窒素分離係数  $\alpha = 4.5$  であった。また緻密層の面積開孔率は実質的に0%であった。実施例4ポリ4-メチル-1-ペンテン系ポリマーがPHILLIPS 66 COMPANY製のHBN020である以外は実施例1と同じ方法で得られた不均質膜の酸素透過速度は  $2.1 \times 10^{-5} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ 、緻密層結晶化度は72%、酸素/窒素分離係数  $\alpha = 4.3$  であった。また緻密層の面積開孔率は実質的に0%であった。

【0052】実施例5実施例4で得られた中空系不均質膜を、さらに定長下で、周囲温度  $180^\circ\text{C}$  の空気雰囲気中で60分間の熱処理を行った。得られた不均質膜の酸素透過速度は  $1.62 \times 10^{-5} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ 、 $\alpha$  は4.9であった。また緻密層の面積開孔率は実質的に0%であった。

【0053】**【発明の効果】**本発明により各種産業上の利用分野に最適な特性を有するPMP系重合体不均質膜を工業レベルで安定して製造する事を可能とした。

【0054】本発明の不均質膜は気体透過特性及び気体分離特性、製膜性に優れ、中空系の外表面部に安定に緻密層を形成するため、膜の総合強度が高いので、気体-液体接触膜、気体-気体分離膜として有用である。

【0055】例えば人工肺用隔膜に应用した場合、長期の使用においても高い酸素交換能を保持し、血液成分の漏れも全く無く、開心術用のみならず次世代型人工肺である呼吸補助肺用の隔膜として極めて有用である。これにより、心不全患者や未熟児用の新規で画期的な生命維持装置の開発を可能とした。

【0056】また本発明の不均質膜を溶存気体脱気用隔膜として、例えば半導体の洗浄に欠かせない超純水の脱酸素や、ボイラーの環水の脱酸素、上水中のトリハロメタンに代表される発がん性物質の除去等に応用した場合、優れた脱気性能を発揮する。

【0057】さらに、PMP系重合体不均質膜では従来全く知られていなかった、酸素と窒素の分離係数の極めて高い中空系不均質膜の製造を可能とし、これは空気分離用膜として極めて有用である。

## 図の説明

### 【図面の簡単な説明】

図1～5は不均質中空系膜の構造を示す図面代用写真である。

【図1】実施例1の不均質中空系膜の内表面の形状を示す電子顕微鏡(SEM)写真

【図2】実施例1の不均質中空系膜の外表面の形状を示すSEM写真

【図3】実施例1の不均質中空系膜の膜壁断面の形状を示すSEM写真

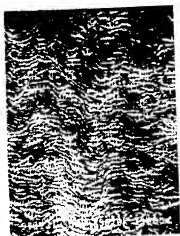
【図4】比較例1の中空系膜の内表面のSEM写真

【図5】比較例1の中空系膜の外表面のSEM写真

図面

【図1】

図 1



【図2】

図 2



【図3】

図 3



【図4】

図 4



【図5】

図 5

